第29卷 第4期
2015年4月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 4
April 2015

高分子凝胶改进铈锆固溶体的制备及表征*

方一航[1] 张梦贤[1] 赵先锐[1] 李志刚[1] 王焕平[2] 陈卫平[1]

1. 浙江省工量刃具检测与深加工技术研究重点实验室 台州学院 台州 318000
2. 中国计量学院材料科学与工程学院 杭州 310018

摘 要 以不同摩尔比的$Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$和$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$为固溶体原料, 在其中添加适量的丙烯酰胺(C_3H_5NO)、N'N亚甲基双丙烯酰胺($C_7H_{10}N_2O_2$)和过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)作为高分子凝胶剂, 制备出高分子凝胶改进铈锆固溶体, 研究了Ce/Zr比对铈锆固溶体性能的影响。结果表明, 高分子用单体与网络剂的三维聚合网络, 分散固溶体的粉体颗粒, 煅烧高分子后形成多孔结构; 上述两因素的协同作用促进了多孔纳米铈锆固溶体的形成。当C_3H_5NO与$C_7H_{10}N_2O_2$的质量比为5∶1、混合溶质的溶度为0.04 mol/L并经合适的热处理可以得到粒径为10−20 nm的铈锆固溶体。X射线衍射结果表明, Ce/Zr摩尔比为3∶7~5∶5时固溶体为四方相结构; Ce/Zr摩尔比升至6∶4~7∶3时固溶体为立方相结构; 晶格常数随着Zr^{+}的增多而减小。N_2吸附-脱附实验结果表明, Ce/Zr摩尔比为6: 4时固溶体具有优异的比表面积和孔结构数据: 比表面积为120.5 $m^2 \cdot g^{-1}$; 孔径达到8.12 nm; 孔容高达0.22 cm^3/g。扫描电镜观察结果显示, 铈锆固溶体具有蜂窝状的多孔性结构。

关键词 有机高分子材料, 铈锆固溶体, 高分子凝胶, 铈锆比, 比表面积

分类号 TB324, O643 文章编号 1005-3093(2015)04-0315-06

Characterization of Powders of Ceria-Zirconia Solid Solution Synthesized with Additives of Polymer-net Gel

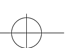
FANG Yihang[1] ZHANG Mengxian[1] ZHAO Xianrui[1] LI Zhigang[1] WANG Huanping[2**] CHEN Weiping[1]

1. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Cutting Tools, Taizhou University, Taizhou 318000, China
2. College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

*Supported by the Zhejiang Provincial Key Laboratory for Cutting Tools Foundation No.ZD201309.
Manuscript received July 30, 2014; in revised form December 6, 2014.
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0571)86835781, E-mail: wanghuanping@cjlu.edu.cn

ABSTRACT Powders of ceria-zirconia solid solution were prepared by using different molar ratio of $Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ and $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ as raw materials and appropriate additives of C_3H_5NO, $C_7H_{10}N_2O_2$ and $(NH_4)_2S_2O_8$ as polymer-net gel. The influence of the polymer-net gel on the preparation process and the effect of Ce/Zr ratio on the properties of the powders of ceria-zirconia solid solution were investigated respectively. The results show that the additives of polymer are beneficial not only to the separation of the particulates of ceria-zirconia solid solution due to the formation of a three-dimensional network of the polymer-net gel, but also to the formation of nanoporous powders of ceria-zirconia solid solution due to the burn away of polymer during the subsequent calcinations. The powders of ceria-zirconia solid solution with particle size 10-20 nm could be prepared when the mass ratio of C_3H_5NO and $C_7H_{10}N_2O_2$ was 5: 1, the dissolvability of mixed solute was 0.04 mol/L and an appropriate heat treatment process was adopted. XRD analysis revealed that the ceria-zirconia solid solutions with molar ratio of Ce/Zr in a range of 3: 7-5: 5 present tetragonal crystallographic structure, while those in a range of 6: 4-7: 3 present cubic structure respectively; their lattice constant decreased with the increasing Zr^{+} content. N_2 adsorption isotherm showed that the ceria-zirconia solid solution with Ce/Zr molar ratio of 6: 4 exhibited excellent features: specific surface area of 120 $m^2 \cdot g^{-1}$; aperture of 8.12 nm; pore volume of 0.22 cm^3/g. SEM images showed that the ceria-zirconia solid solution powders have an alveolate-like network structure.

* 浙江省工量刃具检测与深加工技术研究重点实验室开放基金ZD201309资助项目。
2014年7月30日收到初稿; 2014年12月6日收到修改稿。
本文联系人: 王焕平



KEY WORDS organic polymer materials, ceria-zirconia solid solution, polymer-network gel, ratio of Ce/Zr, specific surface area

汽车工业的高速发展和人们环保意识的不断提高，要求汽车尾气催化剂具有更高的催化性能和稳定性能，以达到日益提高的尾气排放标准[1-3]。三效催化剂(Three Way Catalysts, TWC)是目前使用最为广泛的汽车尾气催化系统，可同时实现CO, HC的氧化和NO_x的还原反应。其中以CeO_2、ZrO_2为原料制成的铈锆固溶体具有较高的储氧能力、释氧能力、热稳定性和助催化活性，成为目前助催化材料研究的热点[4-6]。它的助催化原理在于CeO_2能通过$Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$的可逆反应，起储放氧的作用。但是纯$CeO_2$的热稳定性较差和在低温下不易被还原，需要和$Zr^{4+}$形成$Ce_xZr_{1-x}O_2$固溶体。两者耦合不仅可改善$CeO_2$的体相特征，还因$ZrO_2$具有优良的离子交换性能、氧化还原性能及表面富集的氧缺位而提供更高的储放氧能力、热稳定性和助催化性能[7-9]。

虽然铈锆固溶体具有优良的汽车尾气助催化性能，但是其比表面积偏小。为了得到结构和助催化性能进一步优化的铈锆固溶体，人们做了大量制备工艺改进的研究，以期提高比表面积。刘建军等[10]使用较为廉价的$ZrOCl_2$和$ZrO(NO_3)_3$作为锆前体，用共沉淀法制备了$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$固溶体。研究发现，以$ZrO(NO_3)_3$为原料制备的$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$固溶体具有更高的比表面积：76 $m^2 \cdot g^{-1}$。王莉等[11]用共沉淀法制备了不同铈锆比值的$Ce_xZr_{1-x}O_2$固溶体。研究发现，铈锆比不同的$Ce_xZr_{1-x}O_2$固溶体具有良好的比表面积数值和储氧能力：51.39~63.86 $m^2 \cdot g^{-1}$，但是颗粒有轻微团聚。齐延等[12]用含有尿素基的水热法制备了不同铈锆比例的$Ce_xZr_{1-x}O_2$固溶体。研究发现，经550℃，4 h和900℃，6 h焙烧后的$Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$固溶体的比表面积分别为133.1和21.1 $m^2 \cdot g^{-1}$，且颗粒呈葡萄状。虽然调整制备工艺可促进$Ce_xZr_{1-x}O_2$固溶体的获得和比表面积的提高，但是偏低的比表面积(70 $m^2 \cdot g^{-1}$)和高温烧结后的急剧降低(从133降至21 $m^2 \cdot g^{-1}$)将导致尾气催化处理的严重滞后。

为了得到更简单的制备工艺以及更高的比表面积，又不因高温的焙烧降低$Ce_xZr_{1-x}O_2$固溶体的比表面积，本文使用$Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$和$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$为固溶体原料，在混合原料中加入适量的C_3H_5NO、$C_7H_{10}N_2O_2$和$(NH_4)_2S_2O_8$作为高分子凝胶剂，研究高分子凝胶改进铈锆固溶体的制备工艺和Ce/Zr比对铈锆固溶体性能的影响。

1 实验方法

1.1 铈锆固溶粉体的制备

按照Ce/Zr摩尔比值分别为7/3(CZ73)、6/4(CZ64)、5/5(CZ55)、4/6(CZ46)、3/7(CZ37)配置系列摩尔比的硝酸锆和硝酸铈混合澄清水溶液。然后边搅拌边将C_3H_5NO和$C_7H_{10}N_2O_2$加入到溶液中，并将其置于80℃水浴锅中，再加入少量的$(NH_4)_2S_2O_8$，制得均匀、稳定的凝胶。将凝胶在90℃干燥12 h后得到干凝胶，然后在适当的热处理温度下去除高分子，得到铈锆固溶体。

1.2 性能测试

用HITACHI SU 8010型扫描电子显微镜观察不同凝胶配方经热处理后的粉体粒径和粉体形貌，工作电压15 kV。用NETZSCH STA449F3-0684-M同步热分析仪对干凝胶进行热分析，参比样为Al_2O_3粉末，升温速率为5℃/min，空气气氛。用Bruker Axs D2型X射线衍射仪分析复合材料的物相组成，测试条件为：室温，铜靶，管压为40 kV，管流为30 mA，步长为0.15406，步长值为0.02º，扫描范围为10º−60º。用MICROMERITIC ASAP 2020型全自动气体吸附系统分析粉体的比表面积和孔结构。

2 结果和分析

2.1 铈锆固溶粉体的制备

为了获得粒径最小的铈锆固溶体，表1、表2列出了单体与网络剂不同配比、混合溶质的不同浓度对凝胶及其粉体粒径的影响。从表1可以看出，当单体与网络剂比例为5∶1时可得到均匀稳定的凝胶，且粉体粒径最小(10−20 nm)。而比例偏离5∶1时粉体粒径增大，并伴随着凝胶呈现不稳定现象。由于在引发剂的催化下发生单体与网络剂的聚合反应而形成高分子网络结构，从而得到了凝胶[13]。过多或过少的聚合反应将影响网络凝胶的均匀性，进而改变颗粒的粒径。因此，最佳的单体与网络剂的比例为5∶1。

从表2可以看出，当混合溶质的溶度为0.04 mol/L时得到呈淡蓝色、稳定的凝胶，粉体粒径为(10−20 nm)。当溶度＜0.04 mol/L时，由于网络凝胶的分散原理，铈锆固溶粉体均匀分散于凝胶网络结构内，因而粒径较小(10~20 nm)；而当溶度＞0.04 mol/L后，由于网络结构的有限分散，粉体颗粒产生了轻微的团聚，因而伴随着粉体粒径的增大。因此，采用0.04 mol/L的溶度能获得较小粒径的固溶体。



表 1 单体与网络剂质量比对凝胶及平均粒径的影响
Table 1 Effect of the mass ration of monomer and net agent on the gel and the average particle size

Influence	Proportion	Gelation	Particle diameter / nm
The proportion of monomers and network agents	3∶1	Extremely viscous solution	30~50
	4∶1	viscous solution	20~30
	5∶1	Uniform and stable gel	10~20
	6∶1	A small amount of water on the surface of the gel	20~40
	7∶1	A large amount of water on the surface of the gel	40~60

表 2 混合溶质的溶度对凝胶及平均粒径的影响
Table 2 effect of the solubility of mixed solute on the gel and the average particle size

Influence	Proportion	Gelation	Particle diameter/nm
	0.01	Transparent and stable gel	10~20
	0.02	Transparent and stable gel	10~20
Mixed solute solubility (mol/L)	0.04	Light blue and stable gel	10~20
	0.06	Milky white and stable gel	30~40
	0.08	White and stable gel	50~60

凝胶的热处理工艺影响粉体的最终形貌及性能, 因而进行了图 1 所示的 TG-DTA(差热-失重)分析。从图 1 可以看出, DTA 曲线有四个放热峰, 分别为 257℃、276℃、305℃和 607℃。结合 TG 曲线在 200℃−350℃之间的质量损失(超过 70%), 可以得出这三个放热峰分别代表三种高分子的分解。而当温度达到 400℃后 DTA 曲线呈曲线缓慢上升的趋势, 至 607℃有一个较平的放热峰, 而 TG 曲线几乎保持平缓, 这一温度对应于纳米粒子的进一步晶化[14]。因此, 最佳的粉体热处理工艺可分为三段: 一、室温-200℃: 主要以水分的蒸发为主, 升温速率可为 5−10℃; 二、200℃~310℃: 主要以三种高分子的分解为主, 升温速率为 2-5℃, 保证高分子缓慢、彻底的分解; 三: 310−800℃: 水分、高分子已经挥发殆尽, 升温速率可升至 5−10℃, 保证粉体的纯度及结晶度。

研究表明, 利用单体自由基聚合反应, 同时利用网络剂有两个活化双键的双功能团效应, 能将高分子链迅速联结构成三维网络, 网络阻止煅烧过程中的传质过程。因而, 制备的固溶体具有粉体粒径小、分布均匀、工艺条件简单和合成速度快。但是实验参数设置的不正确将直接影响粉体的粒径和形貌, 产生极大的副作用[13, 15-16]。因此, 本文使用 C_3H_5NO、$C_7H_{10}N_2O_2$ 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 制成三维网络凝胶, 并通过

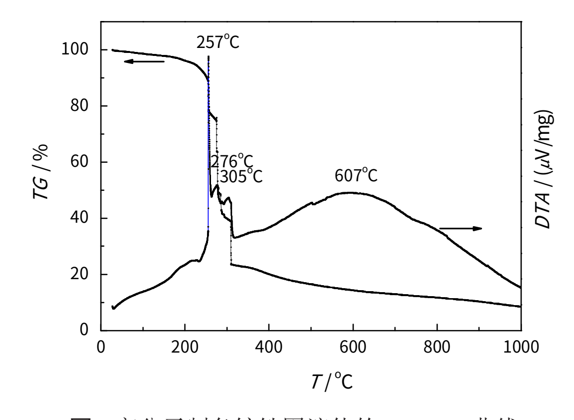


图 1 高分子制备铈锆固溶体的 DTA-TG 曲线
Fig.1 DTA-TG curve of ceria-zirconia solid solution by polymer-net gels

上述的实验分析得到了最佳的高分子凝胶制备铈锆固溶粉体的实验参数: 1、单体与网络剂的比例: 5∶1; 2、混合溶质的溶度: 0.04 mol/L; 3、热处理工艺: 室温−200℃ (5−10℃); 200℃−310℃ (2−5℃); 310−800℃(5−10℃)。

2.2 铈锆固溶粉体的性能

2.2.1 XRD 分析　图 2 给出了高分子凝胶合成铈锆固溶体的 X 射线衍射图。从图 2 可以看出, 用高分子凝胶法能制备出热稳定性高、具有均一结构的铈锆固溶体。当 Ce/Zr 比为 3∶7~5∶5 时, 参照四方相 ZrO_2 图谱(JOCPDS 17-923), 形成了四方相结构的

铈锆固溶化合物; 当Ce/Zr比升至6∶4−7∶3的范围内, 参照立方相CeO_2图谱(JOCPDS 34-0394), 确定为立方相结构的化合物。研究表明, 立方相比四方相具有更好的助催化活性[17], 因而应选择具有更大Ce/Zr比的固溶体。从图2的衍射峰形可以看出: 与传统方法合成的纳米材料相比, 实验中合成的纳米铈锆粉体的X射线衍射峰较尖锐, 说明样品具有较好的晶粒完整性。

表3给出了不同摩尔比值的4个主要衍射峰位置以及各自晶格常数。从表3可以看出, 随着固溶体中Zr^{+}含量的增加谱图中的主峰角度逐渐增大, 即向着纯ZrO_2的谱图发展(JOCPDS 17-0923)。其原因是, 铈锆固溶体的形成是以Zr^{4+}取代Ce^{4+}进行的。Zr^{4+}的半径为0.079 nm, Ce^{4+}的半径为0.092 nm, 随着铈锆固溶体的形成锆离子取代量不断增加, 导致晶格的不断收缩, 晶格常数变小。因此, 固溶体随Zr^{4+}增多衍射角逐渐增大。

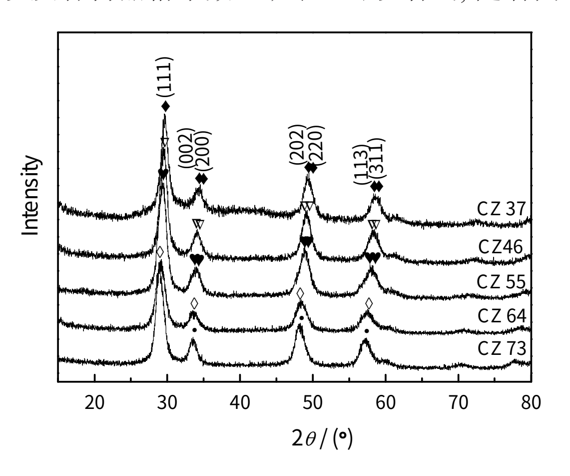


图2 不同摩尔比铈锆固溶体的X射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of different mole ration of ceria-zirconia solid solution

2.2.2 比表面积及孔结构　表4列出了不同摩尔比对铈锆固溶体比表面积及孔结构的影响。比表面积是衡量汽车尾气助催化性能的一个重要指标, 大比表面积对助催化活性的充分发挥起到重要的作用。在把晶粒看成球形的情况下纳米材料的比表面积可使用公式S_{cal}=3000/(rd)计算(其中r球形晶粒的半径nm, 与X射线衍射峰的宽化结果相对应: $r=D/2$。d为材料的密度g/cm^3, 由公式d=MZ/VN进行计算, M表示化学式单位的摩尔质量; Z是晶胞中包含的化学式单位的数量; V为晶胞体积; N为Avogadro常数)[18]。表4中计算的比表面积S_{cal}约为100 m^2·g^{-1}, 与实际测定的BET比表面积S_{BET}较为接近。产生差距的原因是, 计算时把纳米颗粒看做孤立的球形。而实际的固溶粉体, 纳米颗粒间的聚集以及粉体热处理过程中的孔洞坍塌导致其比表面积的下降。

从表4还可以看出, 不同的铈锆比所产生的比表面积、孔径和孔容是不一致的。铈锆比例为6∶4时制

表3 XRD图谱中晶面衍射角度及样品晶格常数

Table 3 Positions of peaks in XRD patterns and lattice constants

Sample	Ratio of Ce/Zr	Positions of peaks in XRD patterns (°)				Lattice constants /nm	
						a	c
CZ 73	7/3	28.81	33.79	48.45	57.34	0.532	/
CZ 64	6/4	29.16	33.49	48.70	57.50	0.531	/
CZ 55	5/5	29.32	33.79	48.90	57.73	0.525	0.530
CZ 46	4/6	29.41	33.98	48.92	58.14	0.524	0.529
CZ 37	3/7	29.66	34.12	49.10	58.37	0.521	0.524

表4 不同摩尔比对铈锆固溶体比表面积及孔结构的影响

Table 4 Effect of surface area and pore structure with different mole ration

Sample	Ratio of Ce/Zr	D (nm)	S_{cal} (m^2·g^{-1})	S_{BET} (m^2·g^{-1})	Mean pore size (nm)	Pore volume (cm^3·g^{-1})
CZ 73	7/3	8.6	100.7	113.2	7.53	0.19
CZ 64	6/4	6.5	134.7	120.5	8.12	0.22
CZ 55	5/5	8.0	110.9	102.3	6.76	0.18
CZ 46	4/6	9.3	97.0	83.5	5.32	0.14
CZ 37	3/7	9.1	101.7	91.7	5.74	0.15

备的固溶粉体具有最大的孔径和孔容: 8.12 nm 和 0.22 cm^3/g, 测得的比表面积也具有最大值: 120.5 m^2/g。N_2吸附-脱附数据表明, 与传统制备方法相比[10-12], 用高分子网络凝胶法制备的纳米铈锆固溶粉体, 不易产生颗粒间的聚集, 并容易产生孔结构, 起到造孔剂的作用, 由此提高了铈锆固溶粉体的比表面积和孔容、孔径。

2.2.3 粉体的形貌　图3给出了较大比表面积的铈锆固溶体(摩尔比6∶4)经800℃煅烧后的照片(反应气氛: 空气; 时间: 2 h)。从图3a可见, 样品具有多孔的蜂窝状结构。经高分子凝胶后, 铈锆金属离子通过螯合作用结合到高分子树脂网络结构内。最后通过煅烧有机高分子树脂网络, 转化成氧化物粉体。在粉体制备过程中加入的高分子已进入到多孔结构中, 不仅促使制成的粉体呈蜂窝状的网状多孔结构, 而且极大地降低了界面张力和孔隙的塌陷程度, 表现出较大的孔隙率。虽然在蜂窝状结构的上方还有少量的块状物(这是高分子在煅烧后留下的少量或微量灰分), 但不影响粉体的助催化性能。比表面积测试显示120.5 g/m^2, 孔径为8.12 nm, 孔容为0.22 cm^3/g。从图3b可见堆积成蜂窝状结构的铈锆固溶体纳米颗粒。从图中可以看出, 颗粒大小分布均匀, 分散性良好, 颗粒的形状也比较规则, 外形呈均匀的球形或近似于球形, 颗粒大小为10~20 nm之间。

表4中的数据和图3表明: 比表面积的计算结果比测定值大, 计算出的晶粒尺寸比实际的小。这可

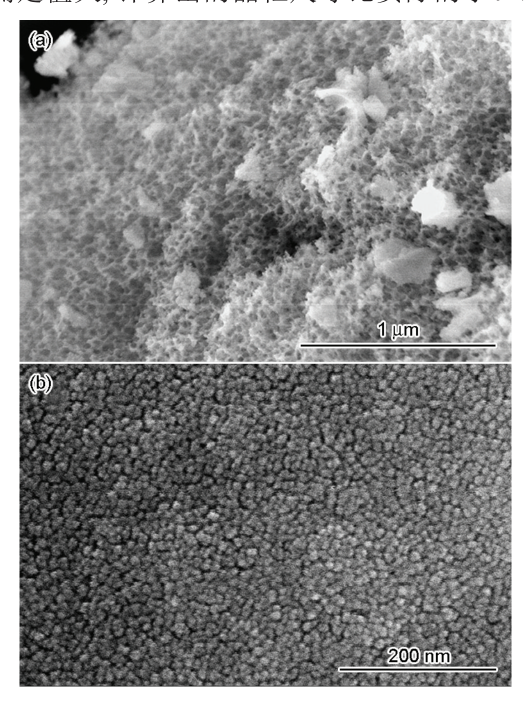


图3 铈锆固溶体的扫描电镜照片
Fig.3 SEM photographs of ceria-zirconia solid solution

推断为晶格内部存在一定的应力。晶格应力使晶体中各区域的面间距对平均值的偏差有一个较宽的分布, 导致XRD峰谱进一步宽化, 因此计算出的晶粒粒度偏小[18]。

3 结　论

用高分子凝胶法通过三维聚合网络可将反应物在分子或离子水平下混合均匀。该方法工艺简单, 易实现工业化, 有利于合成具有多孔性的氧化物固溶体。用改进的高分子凝胶法制备铈锆固溶体, 最佳的实验参数为: 单体与网络剂的比例: 5∶1; 混合溶质的溶度: 0.04 mol/L; 热处理工艺: 室温−200℃ (5−0℃); 200℃−310℃ (2−5℃); 310−800℃ (5−10℃); 铈锆固溶体具有单一的立方相或四方相结构; 晶格常数随着Zr^{+}的增多而减小; 粒度分布在10−20 nm; 具有优异的比表面积和孔结构: 比表面积为83−120 $m^2 \cdot g^{-1}$; 孔径达到5.32−8.12 nm; 孔容高达0.14−0.22 cm^3/g。

参 考 文 献

1 ZHANG Junying, WANG Xingfeng, Study on generation mechanism, pollution prevention and control of fog-haze, Environmental Science and Management, **38**(10), 157(2013)
(张军英, 王兴峰, 雾霾的产生机理及防治对策措施研究, 环境科学与管理, **38**(10), 157(2013))

2 Md. Mahmudur Rahman, Ki-Hyun Kim, Exposure to hazardous volatile pollutants back diffusing from automobile exhaust systems, Journal of Hazardous Materials, **241**, 267(2012)

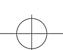
3 M. Umezawa, k. Takeda, Automobile exhaust: detrimental effects on pulmonary and extrapulmonary tissues and offspring, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences Encyclopedia of Environmental Health, 247(2011)

4 LI Guangfeng, WANG Qiuyan, ZHAO Bo, SHEN Meiqing, ZHOU Renxian, Effect of iron doping into CeO_2-ZrO_2 on the properties and catalytic behaviour of Pd-only three-way catalyst for automotive emission control, Journal of Hazardous Materials, **186**(1), 911 (2011)

5 Masaaki Haneda, Ohki Houshito, Takahiro Sato, Hiromitsu Takagi, Kiyoshi Shinoda, Yuunosuke Nakahara, Kazumi Hiroe, Hideaki Hamada, Improved activity of Rh/CeO_2-ZrO_2 three-way catalyst by high-temperature ageing, Catalysis Communications, **11**(5), 317 (2010)

6 YANG Zhenning, ZHANG Jinsong, CAO Xiaoming, LI Feng, XU Zhijun, Preparation and character of three-way catalyst by citric acid sol-gel method, Chinese Journal of Materials Research, **17**(4), 370(2003)
(杨振明, 张劲松, 曹小明, 李　峰, 徐志军, 用柠檬酸溶胶-凝胶法制备三效催化剂, 材料研究学报, **17**(4), 370(2003))

7 LI Guangfeng, WANG Qiuyan, ZHAO Bo, ZHOU Renxian, A new insight into the role of transition metals doping with CeO_2-ZrO_2 and its application in Pd-only three-way catalysts for automotive smis-



sion control, Fule, **92**(1), 360(2012)

8 RAN Rui, FAN Jun, WENG Duan, Microstructrue and oxygen storage capacity of Sr-modified Pt/CeO_2-ZrO_2 catalysts, Progress in Natural Science: Materials International, **22**(1), 7(2012)

9 QI Enlei, MAN Liying, WANG Sunhao, WANG Jieqiang, Microwave homogeneous synthesis and photocatalytic property of CeO_2 nanorods, Chinese Journal of Materials Research, **25**(2), 219(2011)
(齐恩磊, 满丽莹, 王孙昊, 王介强, CeO_2纳米棒的微波合成及光催化性能, 材料研究学报, **25**(2), 219(2011))

10 LIU Jianjun, XU Xianglan, LIU Wenming, WANG Xiang, Influence of Ce and Zr precursors on the properties of Ce-Zr solid solution, Journal of Nanchang University(Natural Science), **37**(4), 371(2013)
(刘建军, 徐香兰, 刘文明, 王 翔, 不同铈和锆前体对铈锆固溶体性能的影响, 南昌大学学报(理科版), **37**(4), 371(2013))

11 WANG Li, WANG Shuming, ZHANG Li, Effect of Ce/Zr ration on properties of ceria-zirconia solid solution as oxygen storage material, Chinese of Rare Metals, **35**(2), 276(2011)
(王 莉, 王书明, 张 力, 铈锆比对储氧材料铈锆固溶体性能的影响, 稀有金属, **35**(2), 276(2011))

12 QI Yan, QIU Shuang, ZHANG Zhigang, GUO Yun, LU Guanzhong, GUO Yanglong, Preparation of ceria-zirconia solution by urea-based hydrothermal-copricipitation method and its catalytic application, Journal of the Chinese Rare Earth Society, **23**, 51(2005)
(齐 延, 邱 爽, 张志刚, 郭 耘, 卢冠忠, 郭杨龙, 尿素基水热共沉淀法铈锆固溶体的制备及应用, 中国稀土学报, **23**, 51(2005))

13 SHAO Zhongbao, LI Guorong. Preparation of nanometer-sized zinc oxide powders by polyacrylamide gel method, Chinese Journal of Materials Research, **15**(6), 681(2001)
(邵忠宝, 李国荣, 高分子网络凝胶法制备纳米ZnO粉料, 材料研究学报, **15**(6), 681(2001))

14 Sales M, Alarcon J, Crystallization of sol-gel-derived glass-ceramic powders in the CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system, Chemical Engineering and Materials Research Information Center, **30**, 2341(1995)

15 Mahsa Jafari, S.A.Hassanzadeh-Tabrizi, Preparation of $CoAl_2O_4$ nanobule pigment via polyacrylamide gel method, Powder Technology, **266**, 236(2014)

16 M. Ejtemaei, A. Tavakoli, N. Charchi, B. Bayati, A.A. Babaluo, Y. Bayat, Synthesis of sulfated zirconia nanopowders via polyacrylamide gel mathod, Advanced Powder Technology, **25**(3), 840(2014)

17 P. Fornasiero, R. Dimonte, G. R. Ran, J.Kaspar, S.Meriani, A.Trovarelli, M.Graziani, Rh-loaded CeO_2-ZrO_2 solide-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties, Journal of Catalysis, **151**(1), 168(1995)

18 FENG Changgen, ZHANG Jiangshan, WANG Yajun, Synthesis of solid solution $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ of nanometer at low temperature, Journal of The Chinese Ceramic Society, **32**(4), 502(2004)
(冯长根, 张江山, 王亚军, 低温合成纳米级固溶体$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的研究, 硅酸盐学报, **32**(4), 502(2004))

